

(51)

Int. Cl.:

C 09 j, 3/16

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES  PATENTAMT

(52)

Deutsche Kl.: 22 i2, 3/16

(10)

Offenlegungsschrift 2 239 095

(11)

Aktenzeichen: P 22 39 095.0

(20)

Anmeldetag: 9. August 1972

(21)

Offenlegungstag: 21. Februar 1974

(43)

Ausstellungspriorität —

(30)

Unionspriorität

(31)

Datum: —

(32)

Land: —

(33)

Aktenzeichen: —

(34)

Bezeichnung: Polyurethan-Reaktionsklebstoffe

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

(72)

Als Erfinder benannt

Müller-Albrecht, Horst, Dr., 5000 Köln; Dollhausen, Manfred, Dr.,
4019 Monheim; Hombach, Rudolf, Dr., 5000 Köln

DT 2 239 095

Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen
Wr/HG

8. Aug. 1972

Polyurethan-Reaktionsklebstoffe

Es ist bekannt, aus Hydroxylpolyestern und Polyisocyanaten Reaktionsklebstoffe herzustellen. Diese werden eingesetzt zum Kleben von Holz, Steingut, Metallen und anderen Werkstoffen mit hohen Kohäsionsfestigkeiten. Nachteilig bei diesen Klebstoffen ist ihre hohe Viskosität, die häufig einen Lösungsmittelzusatz bedingt. Zudem unterliegen Klebungen mit Klebstoffen auf Hydroxylpolyester/Polyisocyanat-Basis einer Hydrolyse und verlieren damit vorzeitig ihre Festigkeit.

Es wurde nun gefunden, daß sich ausgehend von bestimmten Polyalkylenpolyätherpolyolen, bestimmten lösungsmittelfreien Polyisocyanaten und geeigneten Katalysatoren Reaktionsklebstoffe herstellen lassen, die sich durch schnelle Abbindung und sehr hohe Festigkeit auszeichnen. Diese Klebstoffe besitzen eine niedrige Viskosität und weisen gleichzeitig den Vorteil auf, wegen der Abwesenheit flüchtiger Komponenten wie Lösungsmittel oder flüchtiger Polyisocyanate physiologisch weitgehend unbedenklich zu sein. Damit hergestellte Klebungen unterliegen keiner Hydrolyse und sind daher wesentlich beständiger. Die Klebungen besitzen ferner eine wesentlich höhere Flexibilität bei tiefen Temperaturen.

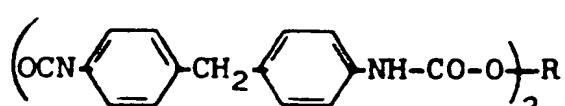
Es wurde bereits vorgeschlagen (deutsche Patentanmeldung P 21 39 640.7) Gemische auf Basis von Polyalkylenpolyäther-
Le A 14 565

409808 / 1005

polyolen des Molekulargewichtsbereichs 1000 - 10.000 mit bestimmten Diisocyanatodiurethanen zur Herstellung von Haftklebeschichten einzusetzen. Die gute Eignung der in der genannten älteren Anmeldung beschriebenen Systeme zur Herstellung von Haftklebeschichten ist insbesondere auf das relativ hohe Molekulargewicht der dort verwendeten Polyätherpolyole zurückzuführen. Für Reaktionsklebstoffe welche die Herstellung von Verklebungen hoher Kohäsionsfestigkeit gestatten, sind die in der genannten älteren Anmeldung beschriebenen Systeme weniger gut geeignet.

Gegenstand der vorliegender Erfindung ist die Verwendung von Gemischen enthaltend

- 1a) mindestens ein Polyalkylenpolyätherpolyol des Molekulargewichts 300 bis 1999.
- 1b) 0-150 Mol-% bezogen auf Komponente 1a mindestens eines Polyalkylenpolyätherpolyols des Molekulargewichts 2000 bis 6000,
- 2a) mindestens ein Diisocyanatodiurethan der allgemeinen Formel



wobei

R für einen Rest steht, wie er durch Entfernung der Hydroxylgruppen aus einem Glykol bzw. Polyätherglykol des Molekulargewichts 62 bis 400 erhalten wird,

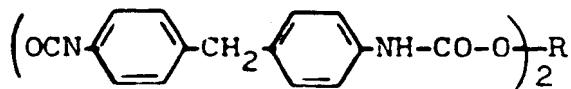
- 2b) 0-800 Mol-% bezogen auf Komponente 2a an 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan,
- 3) einen die OH/NCO-Reaktion beschleunigenden Katalysator sowie gegebenenfalls
- 4) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe,

wobei das Mengenverhältnis (1a+1b):(2a+2b) entsprechend einem NCO/OH-Verhältnis von 0,5 bis 2,5 gewählt wird, als Reaktionsklebstoff zur Herstellung von Klebungen hoher Kohäsionsfestigkeit.

Für die erfindungsgemäße Verwendung eignen sich insbesondere solche Gemische welche Polyalkylenpolyätherpolyole des Molekulargewichtsbereichs 300 bis 1999 vorzugsweise 400 bis 999 als alleinige Polyalkylenpolyätherpolyol-Komponente aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Gemisch enthaltend

- 1) mindestens ein Polyalkylenpolyätherpolyol des Molekulargewichts 300 bis 1999,
- 2a) mindestens ein Diisocyanatodiurethan der allgemeinen Formel



wobei

R für einen Rest steht, wie er durch Entfernung der Hydroxylgruppen aus einem Glykol bzw. Polyätherglykol des Molekulargewichts 62 bis 400 erhalten wird,

- 2b) 0-800 Mol.-% bezogen auf Komponente 2a an 4,4'-Diisocyanatidiphenylmethan, wobei die Komponenten 1), 2a) und 2b) in einem NCO/OH-Verhältnis von 0,7 - 2,0 entsprechenden Mengen eingesetzt werden.
- 3) einen die OH/NCO-Reaktion beschleunigenden Katalysator sowie gegebenenfalls
- 4) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

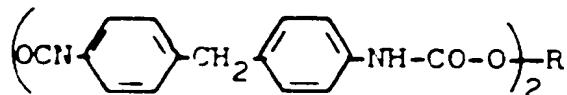
Die unter 1a.) genannten Polyalkylenpolyätherpolyole weisen ein Molekulargewicht von 300 bis 1999, vorzugsweise von 400 bis 999 auf.

-4-

Die unter 1b) genannten Polyalkylenpolyätherpolyole weisen ein Molekulargewicht von 2000 bis 6000, vorzugsweise von 2500 bis 4000 auf.

Diese Polyätherpolyole sind nach bekannten Verfahren durch Reaktion von Alkylenoxiden mit geeigneten Startermolekülen zugänglich. Geeignete Startermoleküle sind u.a. Amine, insbesondere Wasser oder niedermolekulare, mindestens zweiwertige Alkohole, wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol, usw. Geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid usw. Bevorzugt einzusetzende Polyalkylenpolyätherpolyole sind Polypropylenpolyätherpolyole und auch solche, die 5 bis 25 Mol.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an Alkylenoxid) an endständigen Äthylenoxid-Einheiten enthalten. Besonders bevorzugt kommen in den erfindungsgemäß zu verwendenden Gemischen lineare gegebenenfalls endständig 5 bis 25 Mol-% bezogen auf die Gesamtmenge an Alkylenoxid an endständigen Äthylenoxid-Einheiten aufweisende Polypropylenpolyätherglykole des Molekulargewichtsbereichs 300 - 1999 insbesondere 400 - 999 als alleinige Polyalkylenpolyätherpolyol-Komponente zum Einsatz. Diese zeichnen sich durch eine schnelle und gleichmäßige Reaktion aus.

Bei den unter 2a) genannten Diisocyanatodiurethanen handelt es sich um Verbindungen der allgemeinen Formel



in welcher R die vorgenannte Bedeutung hat.

Derartige Diisocyanatodiurethane sind in bekannter Weise durch Reaktion von mindestens zwei Mol 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mit einem Mol eines niedermolekularen Glykols

- 5 -

zugänglich. Vorzugsweise wird bei der Herstellung der Diisocyanatodiurethane so verfahren, daß ein Mol des betreffenden Glykols zu 2 bis 10 Mol, vorzugsweise 4 bis 6 Mol 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan allmählich zugegeben wird. Bei Verwendung von mehr als 2 Mol an aromatischem Diisocyanat pro Mol an Glykol entsteht dabei ein Gemisch aus dem Diisocyanatodiurethan und dem überschüssigen aromatischen Diisocyanat. Die Umsetzung zwischen Glykol und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan erfolgt vorzugsweise bei 20 bis 100 insbesondere 50 bis 85°C liegenden Temperaturen.

Zur Herstellung der Diisocyanatodiurethane geeignete Glykole sind insbesondere solche im Molekulargewichtsbereich 62 bis 400. Beispiele hierfür sind: Äthylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, 2,3-Butandiol, Diäthylenglykol, Triäthylen-glykol, Tetraäthylenglykol, Pentaäthylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, Pentapropylenglykol, Dibutylenglykol, Tributylenglykol usw. Bevorzugt werden die entsprechenden Polypropylenglykole, insbesondere Tripropylenglykol, eingesetzt.

Durch eine besonders günstige Verarbeitbarkeit zeichnet sich das Reaktionsprodukt von 4 bis 6 Mol 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mit einem Mol Polypropylenglykol, insbesondere Tripropylenglykol aus. Das Reaktionsprodukt besteht dann aus einem Gemisch aus einem Mol Diisocyanatodiurethan und 2 bis 4 Mol überschüssigem 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan.

Die aus einem oder mehreren Polyäthern der unter 1a) genannten Art oder einem Gemisch von zwei oder mehreren Polyäthern der unter 1a) und 1b) genannten Art bestehende Polyätherkomponente wird zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gemische mit einer solchen Menge der Diisocyanat-Komponente 2a) und 2b) gemischt, daß sich ein NCO/OH-Verhältnis von

0,5 bis 2,5, vorzugsweise 0,7 bis 2,0 ergibt.

Falls an die Klebstoffe keine besonderen Anforderungen insbesondere bezüglich ihrer Eigenfarbe gestellt werden, kann als Komponente 2b) bzw. zur Herstellung der Komponenten 2a) anstelle von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan auch das bekannte 30 - 70 Gew.-% 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan enthaltende durch Phosgenierung von Anilin/Formaldehydkondensaten zugängliche rohe Polyisocyanatgemisch eingesetzt werden.

In dem erfindungsgemäß zu verwendenden Gemischen liegen als Komponente 3 die üblichen die NCO/OH-Reaktion beschleunigenden Katalysatoren insbesondere tertiäre Amine, wie z.B. 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan, N,N'-Dimethyl-piperazin oder organische Metallverbindungen, insbesondere Zinnverbindungen, wie z.B. Dibutylzinn-dilaurat vor. Die Katalysatoren werden in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten 1a), 1b), 2a) und 2b) zugesetzt.

Unmittelbar nach dem Mischen und einige Zeit danach besitzt der Reaktionsklebstoff eine verhältnismäßig niedrige Viskosität und lässt sich mit einem einfachen Gerät, z.B. einem Pinsel oder einer Zweikomponenten-Düsieranlage ohne Schwierigkeit auf die zu klebenden Materialien, z.B. Papier, Textilien, Kunststoff, Gummi, Metall oder keramische Werkstoffe, aufbringen. Danach verfestigt er sich und erreicht nach kurzer Zeit seine maximale Klebkraft.

Zur Modifizierung können den Klebstoffen natürliche oder synthetische Harze, Alterungsschutzmittel, Pigmente und Füllstoffe zugesetzt werden.

Sind geringe Mengen Wasser enthalten, dann können den Klebstoffen Produkte zugesetzt werden, z.B. Natriumalumosilikat (Zeolith), um ein Schäumen zu verhindern.

Beispiele:

- 7 -

Beispiel 1:

100,0 Gewichtsteile Trimethylolpropan-gestartetes Polypropylenäthertriol der Hydroxylzahl 370, 124,0 Gewichtsteile Diisocyanatodiurethan, hergestellt durch Reaktion von 5 Mol-Teilen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mit 1 Mol-Teil Tripropylenglykol und 1,0 Gewichtsteile 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan wurden miteinander verrührt. Unmittelbar nach der Verrührung wurden Bondur-Verklebungen durchgeführt.

Die Vorbehandlung der Probekörper geschah nach DIN 53281 Blatt 1, die Herstellung der Probekörper nach DIN 53281 Blatt 2. Die Klebstoffmischung wurde mit einem Pinsel beidseitig auf die zu überlappenden Aluminiumflächen aufgetragen. Die Klebstoffmenge betrug ca. 250 g/m^2 . Die Klebung wurde dann fünf Minuten unter einem Druck von 1 kp/cm^2 fixiert und die Bestimmung der Bindefestigkeit nach DIN 53283 durchgeführt.

Die ermittelten Bindefestigkeiten betrugen nach

5 Minuten	79 kp/cm^2
10 Minuten	125 kp/cm^2
15 Minuten	128 kp/cm^2
30 Minuten	110 kp/cm^2
24 Stunden	115 kp/cm^2

Beispiel 2:

30,0 Gewichtsteile 1,2-Propandiol-gestartetes Polypropylenätherdiol der Hydroxylzahl 115, 70,0 Gewichtsteile Trimethylolpropan-gestartetes Polypropylenäthertriol der Hydroxylzahl

- 8 -

370, 98,0 Gewichtsteile Diisocyanatodiurethan, hergestellt durch Reaktion von 5 Mol-Teilen, 4,4'-Diisocyanodiphenylmethan mit 1 Mol-Teil Tripropylenglykol und 1,0 Gewichtsteile 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan werden miteinander verrührt. Unmittelbar nach der Verrührung wurden Bondur-Verklebungen, wie im Beispiel 1, durchgeführt.

Die ermittelten Bindefestigkeiten betrugen nach

5 Minuten	43 kp/cm ²
10 Minuten	93 kp/cm ²
15 Minuten	130 kp/cm ²
30 Minuten	135 kp/cm ²
24 Stunden	120 kp/cm ²

Beispiel 3:

50,0 Gewichtsteile 1,2-Propandiol-gestartetes Polypropylenätherdiol der Hydroxylzahl 115 50,0 Gewichtsteile Trimethylolpropan-gestartetes Polypropylenäthertriol der Hydroxylzahl 370, 81,0 Gewichtsteile Diisocyanatodiurethan, hergestellt durch Reaktion von 5 Mol-Teilen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mit 1 Mol-Teil Tripropylenglykol und 1,0 Gewichtsteile 1,4-Diaza-bicyclo (2,2,2)-octan wurden miteinander verrührt. Unmittelbar nach der Verrührung wurden die Bondur-Verklebungen wie im Beispiel 1 durchgeführt.

Die ermittelten Bindefestigkeiten betrugen nach

5 Minuten	48 kp/cm ²
10 Minuten	65 kp/cm ²
15 Minuten	48 kp/cm ²
30 Minuten	130 kp/cm ²
24 Stunden	225 kp/cm ² .

Beispiel 4:

- 9 -

80,0 Gewichtsteile Trimethylolpropan-gestartetes Polypropylenäthertriol der Hydroxylzahl 370 und 20,0 Gewichtsteile Trimethylolpropan-gestartetes Polypropylenäthertriol mit 9,2 Mol-Prozent endständigen Äthylenoxideinheiten der Hydroxylzahl 39,0, 99,0 Gewichtsteile Diisocyanatodiurethan, hergestellt aus Reaktion von 5 Mol-Teilen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mit 1 Mol-Teil Tripropylenglykol und 1,0 Gewichtsteile 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan werden miteinander verrührt. Unmittelbar danach werden Bondur-Verklebungen wie im Beispiel 1 durchgeführt.

Die ermittelten Bindefestigkeiten betrugen nach

5 Minuten	70 kp/cm ²
10 Minuten	83 kp/cm ²
15 Minuten	85 kp/cm ²
30 Minuten	235 kp/cm ²
24 Stunden	210 kp/cm ² .

Beispiel 5:

50,0 Gewichtsteile 1,2-Propandiol-gestartetes Polypropylenätherdiol der Hydroxylzahl 115, 50,0 Gewichtsteile Trimethylolpropan-gestartetes Polypropylenäthertriol der Hydroxylzahl 370, 100,0 Gewichtsteile Diisocyanatodiurethan, hergestellt durch Reaktion von 5 Mol-Teilen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mit 1 Mol-Teil Tripropylenglykol und 2,0 Gewichtsteile N,N'-Dimethyl-piperazin werden miteinander verrührt. Unmittelbar nach der Verrührung werden Bondur-Verklebungen wie im Beispiel 1 durchgeführt.

Die ermittelten Bindefestigkeiten betrugen nach

- 10 -

5 Minuten	2 kp/cm ²
10 Minuten	3 kp/cm ²
15 Minuten	7 kp/cm ²
30 Minuten	51 kp/cm ²
24 Stunden	120 kp/cm ² .

Beispiel 6:

50,0 Gewichtsteile 1,2-Propandiol-gestartetes Polypropylen-ätherdiol der Hydroxylzahl 115, 50,0 Gewichtsteile Trimethylol-propan-gestartetes Polypropylenäthertriol der Hydroxylzahl 370, 77,0 Gewichtsteile Polyisocyanat, hergestellt durch Kondensation von Anilin und Formaldehyd und anschließender Phosgenierung unter Salzsäureabspaltung und 2,0 Gewichtsteile N,N'-Dimethyl-piperazin werden miteinander verrührt. Unmittelbar danach werden Bondur-Verklebungen wie im Beispiel 1 durchgeführt.

Die ermittelten Bindefestigkeiten betrugen nach

15 Minuten	4 kp/cm ²
30 Minuten	12 kp/cm ²
60 Minuten	30 kp/cm ²
24 Stunden	81 kp/cm ² .

Beispiel 7:

80,0 Gewichtsteile 1,2-Propandiol-gestartetes Polypropylen-ätherdiol der Hydroxylzahl 115, 20,0 Gewichtsteile Trimethylol-propan-gestartetes Polypropylenäthertriol der Hydroxylzahl 370, 58,6 Gewichtsteile Diisocyanatodiurethan, hergestellt durch Reaktion von 5 Mol-Teilen 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mit 1 Mol-Teil Tripropylenglykol und 0,2 Gewichtsteile 1,4-Diaza-bicyclo-(2,2,2)-octan werden miteinander verröhrt.

- 11 -

Unmittelbar danach wird der Klebstoff mit einem Rakel (ca. 7 g/m²) auf eine 40 µ-Aluminiumfolie aufgetragen und bei Raumtemperatur wird sofort mit Hilfe zweier Gummwalzen eine 50 µ-Polyterephthalsäureesterfolie dagegen gedrückt. Die Festigkeiten der Klebungen werden anschließend bei 20°C im Schälversuch (Reißgeschwindigkeit: 100 mm/min, Reißwinkel 90°) in p pro 15 mm Reißbreite ermittelt.

Festigkeiten nach

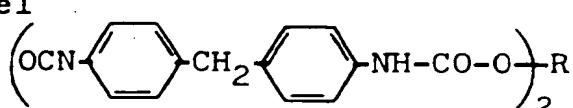
30 Minuten	60 p/15 mm
60 Minuten	300 p/15 mm
360 Minuten	580 p/15 mm
24 Stunden	640 p/15 mm.

Beispiel 8:

67,0 Gewichtsteile 1,2-Propandiol-gestartetes Polypropylen-ätherdiol der Hydroxylzahl 115, 33,0 Gewichtsteile Trimethylolpropan-gestartetes Polypropylenäthertriol der Hydroxylzahl 370, 57,0 Gewichtsteile Polyisocyanat, hergestellt durch Kondensation von Anilin und Formaldehyd und anschließender Phosgenierung unter Salzsäureabspaltung werden miteinander verrührt. Dieser Klebstoff wurde in einer Menge von ca. 200 g/m² mit einem Pinsel auf Hartfaserplatten aufgetragen. Anschließend wurde mit 2 mm langen Polyamidflocken des Titers 22 den befolkten. Die Betriebsspannung des Beflockungsgerätes betrug 60 kV. Nach 24 Stunden ist die befolkete Fläche bürstfähig.

Patentansprüche:

- 1) Verwendung von Gemischen enthaltend
 - 1a) mindestens ein Polyalkylenpolyätherpolyol des Molekulargewichts 300 bis 1999,
 - 1b) 0-150 Mol.-% bezogen auf Komponente 1a mindestens eines Polyalkylenpolyätherpolyols des Molekulargewichts 2000 bis 6000,
 - 2a) mindestens ein Diisocyanatodiurethan der allgemeinen Formel



wobei

R für einen Rest steht, wie er durch Entfernung der Hydroxylgruppen aus einem Glykol bzw. Polyätherglykol des Molekulargewichts 62 bis 400 erhalten wird,

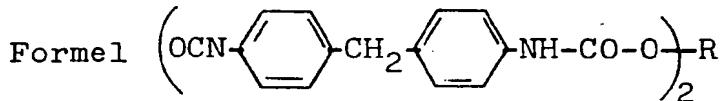
- 2b) 0-800 Mol.-% bezogen auf Komponente 2a an 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan,
- 3) einen die OH/NCO-Reaktion beschleunigenden Katalysator sowie gegebenenfalls
- 4) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe,
wobei das Mengenverhältnis (1a + 1b):(2a+2b) entsprechend einem NCO/OH-Verhältnis von 0,5 bis 2,5 gewählt wird,
als Reaktionsklebstoff zur Herstellung von Klebungen hoher Kohäsionsfestigkeit.

2) Gemisch enthaltend

- 1) mindestens ein Polyalkylenpolyätherpolyol des Molekulargewichts 300 bis 1999,

- 12 -

2a) mindestens ein Diisocyanatodiurethan der allgemeinen



wobei

R für einen Rest steht, wie er durch Entfernung der Hydroxylgruppen aus einem Glykol bzw. Polyätherglykol des Molekulargewichts 62 bis 400 erhalten wird,

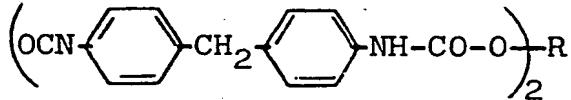
2b) 0-800 Mol-% bezogen auf Komponente 2a an 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, wobei die Komponenten 1), 2a) und 2b) in einem NCO/OH-Verhältnis von 0,7 - 2,0 entsprechenden Mengen eingesetzt werden.

- 3) einen die OH/NCO-Reaktion beschleunigenden Katalysator sowie gegebenenfalls
- 4) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

3) Gemisch enthaltend

1) mindestens ein Polyalkylenpolyätherpolyol des Molekulargewichts 400 bis 999,

2a) mindestens ein Diisocyanatodiurethan der allgemeinen Formel



wobei

R für einen Rest steht, wie er durch Entfernung der Hydroxylgruppen aus einem Glykol bzw. Polyätherglykol des Molekulargewichts 62 bis 400 erhalten wird,

2239095

- AuI-

2b) 200-400 Mol.-% bezogen auf Komponente 2a) an 4,4'-Di-isocyanatodiphenylmethan, wobei die Komponenten 1), 2a) und 2b) in einem NCO/OH-Verhältnis von 0,7 - 2,0 entsprechenden Mengen eingesetzt werden.

3) einen die OH/NCO-Reaktion beschleunigenden Katalysator sowie gegebenenfalls

4) weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

ORIGINAL INSPECTED

Le A 14 565

- 14 -

409808 / 1005

THIS PAGE BLANK (USPTO)